### PAICNT COOPERATION TREAT.

	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION	Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark

Date of mailing (day/month/year)

2011 South Clark Place Room CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as electe

(PCT Rule 61.2)

21 March 2001 (21.03.01)

International application No.
PCT/AT00/00177

International filing date (day/month/year)
28 June 2000 (28.06.00)

Applicant

in its capacity as elected Office

Applicant's or agent's file reference
A 99/09002

Priority date (day/month/year)
29 June 1999 (29.06.99)

Applicant

Office, PCT

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

Henrik Nyberg

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



### 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/02623 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 18/54, C25D 3/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT00/00177

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juni 2000 (28.06.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 99 113 183/12 29. Juni 1999 (29.06.1999)

- (71) Anmelder (fur alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HPC HIGH PERFORMANCE COATING OBERFLÄCHENBEHANDLUNGS - GMBH [AT/AT]; Bad Haller-Strasse 30, A-4550 Kremsmünster (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNIAZEV, Evgueni [RU/RU]; Marschal Zacharov Strasse Gebäude 2, Wohnung 400, Moskau 115569 (RU).
- (74) Anwalt: SECKLEHNER, Günter: Pyhrnstrasse 1, A-8940 Liezen (AT).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklarung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklarungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING METHOD

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSVERFAHREN

- (57) Abstract: The invention relates to a method for the fabrication of products to improve the working characteristics of a product. Said method is characterized in that the basic treatment of an aqueous suspension of an ultradispersed diamondlike carbon cluster is carned out in an aqueous sulfuric acid or hydrochloric acid solution before applying the coating and in that the acids are subsequently washed off in distilled water. The technical result of said method is an improved operating characteristic curve of the product using smaller amounts of the costly product UDA.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Produkten für die Verbesserung von Betriebskenndaten eines Produktes und besteht darin, dass die Hauptbehandlung wässriger Suspension eines ultradispersen diamantähnlichen Kohlenstoffclusters in einer wässrigen Schwefel- oder Salzsäurelösung vor dem Beschichten unter nachfolgendem Auswaschen der Säuren im destillierten Wasser stattfindet. Technisches Ergebnis dieses Verfahrens ist die Verbesserung von Betriebskennlinien des Produktes unter Einsatz kleinerer Mengen des kostbaren Produktes-UDA.



5

10

15

35

10/019710 bo'd POTAPTO 27 DEC 2001

-1-

### Beschichtungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Produkten, insbesondere Dekorfurnier, Schmuckartikel, Uhren, Werkzeuge u.a.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Produkten, das in der Bildung eines Werkstükkes und im nachfolgenden Aufbringen einer Schicht aus der Elektrolyt-Suspension auf die Oberfläche des Werkstücks besteht, die ultradisperse diamantähnliche Kohlenstoffcluster enthält (siehe Schebalin A.I., Gubarewitsch W.D., Besedin W.I., Priwalko Ju.N. über Diamant-Chrom-Kompositionsschicht. Explosion, Schlag, Schutz. 1987, Ausgabe 17, S. 111-112, Analogielösung und Prototyp).

Im bekannten Verfahren zur Herstellung von Produkten wird nicht berücksichtigt, daß das Vorhandensein von Teilchen der ultradispersen diamantähnlichen Kohlenstoffcluster (UDA) chemischen Gruppen vorwiegend Säureherkunft auf der Oberfläche ein spezifisches Verhalten der Teilchen der dispersen Phase in den Elektrolyten mit unterschiedlichem pH-Werten verursacht. So erhalten die Teilchen der UDA im sauren Medium (pH < 7), durch welches die Mehrheit der Elektrolyte der Chromierung, der Vernicklung und einige andere gekennzeich-20 ~ net werden, eine negative Ladung, was ihre Funktionsfähigkeit auf der Oberfläche der Kathode behindert, die auch eine negative Ladung aufweist. Infolgedessen ist der Einschluß der Teilchen in die Schicht unwesentlich. Im Gegenteil begünstigt die Natur der Oberfläche der Teilchen der UDA ihre Funktionsfähigkeit auf der Kathode.

- 25 Die Aufrechterhaltung des Zustandes der Oberfläche der Kohlenstoffteilchen (in Analogie zu Kationen) muß in der H-Form gewährleistet sein. Gleichzeitig zeigt die Analyse von gewerblichen Losgrößen des am Markt käuflichen Produkts der UDA, daß sich das Produkt in der sogenannten "Salzform" befindet.
- 30 Technisches Ergebnis dieses Verfahrens ist die Verbesserung von Betriebskennlinien des Produkts unter Einsatz kleinerer Mengen des kostbaren Produkts UDA.

Das wird dadurch erreicht, daß vor dem Beschichten die Hauptbehandlung wäßriger Suspension des ultradispersen diamantähnlichen Kohlenstoffclusters in wäßriger Schwefei- oder Salzsäurelösung unter nachfolgendem Auswaschen der Säuren im destillierten Wasser und die WO 01/02623 PCT/AT00/00177

- 2 -

Nachbehandlung mittels eines kationaktiven Stoffes für die Reduktion der Volumenkapazität und die Umladung der Oberfläche der Teilchen im Elektrolyt stattfinden.

Als kationaktiver Stoff werden Stoffe mit tertiärer bzw. quartänerer Ammoniumbase verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

Als Elektrolyt-Suspension werden die Elektrolyte auf der Base von Sechsvalenz-Chrom, Nikkel, Eisen, Gold und seiner Legierungen mit Kobalt, Nickel, Silber und Kupfer, und Kupfer verwendet.

Das Wesen des Verfahrens zur Herstellung von Produkten wird anhand folgender Beispiele veranschaulicht.

Es wurden Werkstücke, z.B. in Form eines Zylinders aus Stahl IIIX 15 mit der Härte HV= 8,5+0,2 GPa gebildet. Auf die Werkstücke wurden die Schichten mit einer Stärke von wenigstens 50 µm aus unterschiedlichen Elektrolyten aufgebracht, insbesondere aus Elektrolyten, die ultradisperse diamantähnliche Kohlenstoffcluster (UDA) enthalten.

Vor dem Beschichten erfolgten dabei die Hauptbehandlung der Suspension des ultradispersen diamantähnlichen Kohlenstoffclusters in der wäßrigen Schwefel- oder Salzsäurelösung unter nachfolgendem Auswaschen der Säuren im destillierten Wasser und die Nachbehandlung mittels des kationaktiven Stoffes für die Reduktion der Volumenkapazität und die Umladung des Oberfläche der Teilchen der Elektrolyte. Als letztgenannter Stoff wurden Stoffe mit tertiärer bzw. quartänerer Ammoniumbase verwendet.

Als Elektrolyt wurden die Elektrolyte auf der Base von Sechsvalenz-Chrom, Nickel, Eisen, Gold und Kupfer verwendet.

Die Verschleißfestigkeit der Schichten wurde an einer Anlage bestimmt, die die Reibung über einen gehärteten Stahl ohne Schmierung nach dem Schema "Zylinder mit verkreuzenden Achsen" realisiert. Die Verschleißfestigkeit wurde als Größe bestimmt, die der Menge des verschlissenen Werkstoffes bei der festgestellten Dauer der Prüfungen (der Länge des Reibungsweges) und der Reibungspaarbelastung (für unterschiedliche Arten der Schichten, siehe Tabelle, die absolute Reibungspaarbelastung betrug für Chrom, Eisen 15 N, für Nickel 10 N, für Kupfer und Gold 5 N) reziprok ist. Die Gleitgeschwindigkeit betrug 0,78 m/s, die Länge

10

15

20

30

35

des Reibungsweges betrug 140 m, Antikörper war Stahl X 12M mit  $HRC_3 = 60 = 1$ ,  $R_2 = 0.25-0.32 \,\mu\text{m}$ . Die Mikrohärte der Schichten wurde mittels des Geräts DMT-3 unter einer Belastung von 100 g und 50 g bestimmt.

Dadurch wurde festgestellt, daß die Produkte, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, bessere Verschleißfestigkeit und folglich eine bessere Qualität aufweisen.

In einem anderen Beispiel wird die Dekorschutzschicht mit einer Stärke von 5 μm aus einer Gold-Kobalt-Legierung des Feingehalts von 985 auf die Körper einer Herrenarmbanduhr aus Messing C 59-1 anstelle der üblichen Schicht aus dem Elektrolyt, bestehend aus Gold in Form des Cyankomplexes von 6,5 g/l, Kobalt in Form des Sulfats von 1 g/l, trisubstituiertem wäßrigem 2-x-Kaliumcitrat von 60 g/l, -A-Trilon von 3 g/l der glanzbildenden Beimischung "Limeda 30-12" und UDA<sub>behand.</sub> = 10 g/l verwendet), die Elektrolyttemperatur betrug 40°C, die Stromdichte war 0,6 A/dm², der pH-Wert entsprach 4,5.

Die Verschleißfestigkeit der Schichten wurde an der Trommelanlage mit einem Abrasivmittel in Form zylinderförmiger Körner aus Gummi mit Glas mit einem Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 10 mm (Prüfung der Muster alle 10 Minuten) geprüft. Die zusätzliche Prüfung der Freilegung der Basis (Messing) wird mittels einer 10%-Chlorkupferlösung (nach der Rötung der Basis) durchgeführt. Die visuelle Kontrolle erfolgte mittels eines Mikroskops MBC-2 mit 12-facher Vergrößerung.

Die Prüfungen dauerten bis zur Freilegung der Basis an Spitzwinkeln der Uhrlappen.

Die Ergebnisse der Prüfung zeigten eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit der Schicht mit dem behandelten Cluster um 1,7-mal gegenüber dem Ausgangscluster. Die Verschleißfestigkeit der Schicht mit dem Ausgangscluster ist um 2-mal höher als die Verschleißfestigkeit der Gold-Kobalt-Schicht ohne UDA. Dabei wird die Schichthärte von 2,5 GPa (UDA<sub>ausg</sub>) bis 3,2 GPa (UDA<sub>behand</sub>) erhöht.

Die Erfindung verbessert somit die Betriebskennlinien der Produkte.

Selbstverständlich ist es möglich, das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren auch für andere Werkstücke, insbesondere deren Oberflächen, einzusetzen. Es können sowohl sämtliche metallische wie nicht metallische Werkstücke, die elektrolytisch in Säuren behandelt

werden können, beschichtet werden. Zum Beispiel kann das Verfahren für Brillenfassungen, Haushaltsartikel, Kunststoffe oder dgl. angewandt werden. Gegebenenfalls ist eine weitere Vorbehandlung erforderlich, z.B. im Fall von Kunststoffen, um vorab eine leitende Schicht auf den jeweiligen Gegenständen nieder zu schlagen.

5

Gewerbliche Anwendbarkeit: Die Erfindung kann bei der Herstellung von Dekorfurnier, Schmuckartikeln, Uhren, Werkzeugen u.a. verwendet werden.

1	0	

15

20

25

Schicht, Be-	Zusammensetzung	Verschleißum-	Faktor der Erhö-	Härte, GPa
triebsart des Beschichtens	des Elektrolyts	fang, mm³	hung der Festig- keit	
1	2	3	4	5
Chrom	CrO <sub>3</sub> -250 g/l;			.,
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -2,5 g/l;			
50 A/dm <sup>2</sup>	(pH 1)			
55-57°C	UDA <sub>ausg.</sub> -15 g/l	0,18x10 <sup>-2</sup>	1,0	9,5
	UDA <sub>behand</sub> -15 g/l	$0.87 \times 10^{-3}$	2,0	9,8
	UDA <sub>behand</sub> -10 g/l	$0.13 \times 10^{-2}$	1,4	9,8
	CrO <sub>3</sub> -250 g/1;			
	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -18 g/l;			
	SrSO <sub>4</sub> -6 g/l;			
	UDA <sub>ausg.</sub> -15 g/l	$0.15 \times 10^{-2}$	1,0	10,5
	das selbe mit UDA-			
	behand15 g/l	$0.92 \times 10^{-3}$	1,6	12
	das selbe mit UDA-			
	behand -8 g/l	$0.11 \times 10^{-2}$	1,4	11,5
Nickel	NiSO <sub>4</sub> -270 g/l;			
	NiC1-30 g/l;			
5 A/dm²	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -30 g/l;			
	(pH=4,5)			
65°C	+UDA <sub>ausg</sub> -20 g/l	$0.7 \times 10^{-1}$	1,0	2,7
	das selbe			
	+UDA <sub>behand</sub> -20 g/l	$0.29 \times 10^{-1}$	2,4	3.8
	das selbe			
	+UDA <sub>behand</sub> -10 g/l	$0.52 \times 10^{-1}$	1.34	nicht bestimmt

Kupfer	CuSO <sub>4</sub> -45 g/l;			
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -160 g/l;			
1,5 A/dm²	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -90 g/l;			
	(pH=8,5)			
	+UDA <sub>ausg.</sub> -8 g/l			
	+UDA <sub>behand</sub> 8 g/l			
Gold	Au in Form des			
	Cyankomplexes-			
0,6 A/dm²	10 g/l; Zitronensäu-			
	re 35 g/l;			
40°C	Dreisubstituiertes			
	Kaliumcitrat-			
	35 g/l; Glanzmittel			
	"Limeda 3C-12"-1			
	g/l;			
	+UDA <sub>ausg.</sub> -10 g/l	$0.19 \times 10^{-2}$	1,0	1,89
	+UDA <sub>behand</sub> 10 g/l	$0.32 \times 10^{-2}$	1,7	2,42
Eisen	FeSO <sub>4</sub> -400g/1;			
	$Al(SO_4)_3-100 g/l;$			
5 A/dm²	(pH=3)			
60°C	+UDA <sub>ausg.</sub> -10 g/l	$0.31 \times 10^{-1}$	1,0	4,2
	+UDA <sub>behand</sub> -10 g/l	$0.21 \times 10^{-1}$	1,7	4,9

### Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Beschichten von Gegenständen mit einer Schicht aus einer Elektrolyt-Suspension, die ultradisperse diamantähnliche Kohlenstoffcluster enthält, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Beschichten die Hauptbehandlung mit wäßriger Suspension des ultradispersen diamantähnlichen Kohlenstoffclusters in wäßriger Schwefel- oder Salzsäurelösung unter nachfolgendem Auswaschen der Säuren in destilliertem Wasser und die Nachbehandlung mittels eines kationaktiven Stoffes für die Reduktion der Volumenkapazität und die Umladung der Oberfläche der Teilchen im Elektrolyt stattfinden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kationaktiver Stoff Stoffe mit tertiärer Ammoniumbase bzw. quartänerer Ammoniumbase verwendet wird.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyte-Suspension die Elektrolyte auf der Base von Sechsvalenz-Chrom, Nickel, Eisen, Gold und seiner Legierungen mit Kobalt, Silber und Kupfer, und Kupfer verwendet werden.

5

## **PCT**

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	chen des Anmelders oder Anwalts  WEITERES  siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit		
A 99/09002	VORGEHEN	zutreffend, nachstehen	ider Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelo (Tag/Monat/Jahr)	dedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/AT 00/00177	28/06/20	000	29/06/1999
Anmelder			
HPC HIGH PERFORMANCE COATIN	G		
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	le von der Internationale ernationalen Büro übern	n Recherchenbehörde er nittelt.	rstellt und wird dem Anmelder gemäß
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	ıßt insgesamt 2	Blätter.	
		esem Bericht genannten	Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts			
a Hinsichtlich der <b>Sprache</b> ist die inter	rnationale Recherche au	f der Grundlage der inter	nationalen Anmeldung in der Sprache
durchgeführt worden, in der sie eing			
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b)) i	e ist auf der Grundlage e durchgeführt worden.	einer bei der Behörde ein	gereichten Übersetzung der internationalen
<ul> <li>b. Hinsichtlich der in der internationale Recherche auf der Grundlage des S</li> </ul>	n Anmeldung offenbarte	n <b>Nucleotid- und/oder A</b> geführt worden, das	Aminosäuresequenz ist die internationale
in der internationalen Anmel			
zusammen mit der internatio	onalen Anmeldung in cor	mputerlesbarer Form ein	gereicht worden ist.
bei der Behörde nachträglich	h in schriftlicher Form ei	ngereicht worden ist.	
bei der Behörde nachträglich	h in computerlesbarer Fo	orm eingereicht worden is	st.
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung i			oll nicht über den Offenbarungsgehalt der gt.
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form er	aßten Informationen den	n schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hal	ben sich als nicht rech	erchierbar erwiesen (sie	ehe Feld I).
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe F	eld II).	
	4		
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin		miat	
wird der vom Anmelder eing wurde der Wortlaut von der	,	_	
wurde der Wortlaut von der	beholde wie loigt lestge	Setzt.	
5. Hinsichtlich der <b>Zusammenfassung</b>			
wird der vom Anmelder eing	gereichte Wortlaut geneh	ımigt.	
wurde der Wortlaut nach Re	egel 38.2b) in der in Feld e innerhalb eines Monats	III angegebenen Fassur	ng von der Behörde festgesetzt. Der bsendung dieses internationalen
6. Folgende Abbildung der <b>Zeichnungen</b>	ist mit der Zusammenfas	sung zu veröffentlichen:	Abb. Nr
wie vom Anmelder vorgesch	hlagen		keine der Abb.
weil der Anmelder selbst ke	ine Abbildung vorgeschl	agen hat.	
weil diese Abbildung die Ert	findung besser kennzeic	hnet.	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T 00/00177 a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C23C18/54 C25D3/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25D IPK 7 C23C Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Kategorie° EP 0 386 245 A (SHEBALIN ALEXANDR I ) 1-3 Α 12. September 1990 (1990-09-12) das ganze Dokument 1-3 DATABASE WPI Α Section Ch, Week 199544 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-343099 XP002901310 & RU 2 031 982 C (NBK COMMERCIAL FIRM CO LTD), 27. März 1995 (1995-03-27) Zusammenfassung Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden

- soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 30. 11. 00

### 11. September 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx, 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beck

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

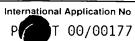
Angaben zu Veröffentlichungen, die

ben Patentfamilie gehören



lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0386245	12-09-1990	AT 103019 T AU 3057489 A CN 1036607 A,B DE 3888539 D DK 501189 A HU 52181 A,B NO 894029 A NZ 227949 A PL 277676 A WO 8907668 A	15-04-1994 06-09-1989 25-10-1989 21-04-1994 10-10-1989 28-06-1990 09-10-1989 21-12-1990 04-09-1989 24-08-1989
RU 2031982	C 27-03-1995	KEINE	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C23C18/54 C25D3/02			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS	SEARCHED			
	ocumentation searched (classification system followed by classification C23C C25D	n symbols)		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields searched		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages Relevant to	claim No.	
A	EP 0 386 245 A (SHEBALIN ALEXANDR 12 September 1990 (1990-09-12) the whole document	1-3		
Α	DATABASE WPI Section Ch, Week 199544 Derwent Publications Ltd., Londor Class M11, AN 1995-343099 XP002901310 & RU 2 031 982 C (NBK COMMERCIAL LTD), 27 March 1995 (1995-03-27) abstract			
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention filing date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention filing date.  "E" earlier document but published on or after the international filing date invention filing date.  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search  "September 2000  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the intends the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the intends the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the principle or cann		nne he I-		
	1 September 2000 nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx, 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016  Beck			

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inform

n patent family members

Interrational Application No
PT 7 00/00177

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0386245	A	12-09-1990	AT AU CN DE DK HU NO NZ PL WO	103019 T 3057489 A 1036607 A,B 3888539 D 501189 A 52181 A,B 894029 A 227949 A 277676 A 8907668 A	15-04-1994 06-09-1989 25-10-1989 21-04-1994 10-10-1989 28-06-1990 09-10-1989 21-12-1990 04-09-1989 24-08-1989
RU 2031982	С	27-03-1995	NONE		

## VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM **GEBIET DES PATENTWESENS** REC'D 0 7 MAR 2001

## **PCT**

### PCT INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeiche	en des Anmelders oder Anwalt	S	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen
A 99/090		WEITERES VORGEHEN	
Internationales Aktenzeichen Internationales Ann			(Tag/Monat/Jahr) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)
PCT/AT0	0/00177	28/06/2000	29/06/1999
C23C18/s		der nationale Klassifikation und IPK	
1. Diese	r internationale vorläufige l		nit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten nittelt.
2. Diese	r BERICHT umfaßt insgesa	amt 5 Blätter einschließlich dies	ses Deckblatts.
	nd/oder Zeichnungen, die (	geändert wurden und diesem Be	es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen ericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser 16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)
Diese	Anlagen umfassen insges	amt Blätter.	
3. Diese	r Bericht enthält Angaben	zu folgenden Punkten:	
1	☐ Grundlage des Berid	chts	
II	☐ Priorität		
III	Keine Erstellung ein	es Gutachtens über Neuheit, er	finderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV	Mangelnde Einheitli		
V	Begründete Festste gewerblichen Anweiten	llung nach Artikel 35(2) hinsichtl ndbarkeit; Unterlagen und Erklä	ich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der rungen zur Stützung dieser Feststellung
VI	Bestimmte angeführ	rte Unterlagen	
VII	🛚 Bestimmte Mängel	der internationalen Anmeldung	
VIII	☐ Bestimmte Bemerku	ungen zur internationalen Anmel	ldung
Datum der	Einreichung des Antrags	Date	um der Fertigstellung dieses Berichts
18/01/20	01	05.0	03.2001
	Postanschrift der mit der interr auftragten Behörde:	nationalen vorläufigen Bev	ollmächtigter Bediensteter
<u>)</u>	Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523	l	hn, H
	Fax: +49 89 2399 - 4465	Tel.	Nr. +49 89 2399 8450

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT00/00177

### I. Grundlage des Berichts

<ol> <li>Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, d Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berich nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten:</li> </ol>			stellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm keine Änderungen enthalten.):			
	1-5	ι	ursprüngliche Fassung			
	Pate	entansprüche, Nr.:				
	1-3	ι	ursprüngliche Fassung			
2.	Hins	sichtlich der <b>Sprach</b> e internationale Anmel	e: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der Idung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern			
	unte	er diesem Punkt nich	its anderes angegeben ist.			
		Bestandteile stande gereicht; dabei hande	n der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache elt es sich um			
		die Sprache der Üb Regel 23.1(b)).	ersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nac			
		die Veröffentlichung	gssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).			
		die Sprache der Üb ist (nach Regel 55.2	ersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worder 2 und/oder 55.3).			
3.	Hins inte	sichtlich der in der in rnationale vorläufige	iternationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist die Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:			
			en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.			
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		bei der Behörde na	chträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.			
		bei der Behörde na	chträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.				
			die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen entsprechen, wurde vorgelegt.			
4.	Auf	grund der Änderung	en sind folgende Unterlagen fortgefallen:			
		Beschreibung,	Seiten:			
		Ansprüche,	Nr.:			
		Zeichnungen,	Blatt:			

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT00/00177

5. 🗆	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den
	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich
	eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-3

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1-3

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-3

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

### VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

#### Sektion V: 1.

Die Dokumente des Internationalen Recherchenberichtes werden wie folgt als relevant betrachtet:

D1 = EP 0 386 245 A (SHEBALIN ALEXANDR I ) 12. September 1990 (1990-09-12) D2 = DATABASE WPI Section Ch, Week 199544 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-343099 XP002901310 & RU 2 031 982 C (NBK COMMERCIAL FIRM CO LTD), 27. März 1995 (1995-03-27)

- Dokument D1 entspricht dem auf Seite 1, Zeilen 7-12 zitierten St.d.T. und 1.1 beschreibt die Beschichtung von Werkstücken aus einem Elektrolyt auf Chrombasis enthaltend ultradisperse diamantähnliche Kohlenstoffcluster (=UDA) (vgl. Anspruch 1; Beispiele; Seite 10, Seite 5, Zeile 30 bis Seite 6, Zeile 28; Zeilen 1-21). Keinerlei Vorbehandlung der Diamantclusterteilchen erwähnt oder vorgeschlagen. Dokument D1 wird daher als nicht relevant betrachtet.
- 1.2 Dokument D2 beschreibt die Herstellung von Komposite-Beschichtungen unter Verwendung eines selbst-einstellbaren BaSO<sub>4</sub>-Elektrolyten enthaltend eine Suspension kolloidaler Diamantclusterteilchen sowie CrO3 und Schwefelsäure (vgl. Zusammenfassung). Keinerlei Vorbehandlung der Diamantclusterteilchen erwähnt oder vorgeschlagen. Dokument D2 wird daher ebenfalls als nicht relevant betrachtet.
- Die Aufgabenstellung der vorliegenden Anmeldung ausgehend von D1 besteht 1.3 darin, ein verbessertes Produkt unter Einsatz von kleineren Mengen von UDA herzustellen. Die Lösung dieser Aufgabe ist in Anspruch 1 definiert. Da diese Lösung vom vorliegenden St.d.T. weder bekannt noch herleitbar ist, werden sowohl die Neuheit als auch die erfinderische Tätigkeit anerkannt (basierend auf den Ergebnissen mit den Vergleichsversuchen; vgl. Seiten 4-5 der Anmeldung).
- 1.4 Unter Berücksichtigung der oberen Paragraphen ergibt sich, daß die Ansprüche 1-3 die Erfordernisse von Artikel 33(2) und (3) PCT erfüllen. Die gewerbliche Anwendbarkeit des beanspruchten Verfahrens ist offensichtlich.

#### Sektion VII: 2.

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT00/00177

Die Anmeldung weist folgende Tippfehler auf:

- 2.1 Anspruch 1 sollte korrekt (zur besseren Verständlichkeit) lauten "daß vor dem Beschichten die Hauptbehandlung <u>der</u> wäßrige<u>n</u> Suspension de<u>r</u> ultradispersen diamantähnlichen <u>Kohlenstoffcluster</u> ... stattfinden." Der derzeitige Ausdruck "mit" ist einerseits irreführend bzw. macht den Anspruch schwer verständlich bzw. entspricht nicht den Gegenparten in der Beschreibung (vgl. Seite 1, Zeile 33 bis Seite 2, Zeile 2 bzw. Seite 2, Zeilen 19-24).
- 2.2 Anspruch 3 sollte korrekt lauten "und seinen Legierungen mit Kobalt, Silber ...."
- 2.3 In der Beschreibung auf Seite 2, Zeilen 21-23 sollte es korrekt lauten "... Auswaschen der Säuren <u>in</u> destillierten Wasser ... und die Umladung de<u>r</u> Oberfläche der Teilchen der Elektrolyte."



## PATENT COOPERATION TREA



### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference A 99/09002	FOR FURTHER ACTION SeeNote Examin	ificationofTransmittalofInternational Preliminary ation Report (Form PCT IPEA/416)	
International application No. PCT/AT00/00177	International filing date (day month year 28 June 2000 (28.06.00)	Priority date (day month year) 29 June 1999 (29.06.99)	
International Patent Classification (IPC) or n C23C 18 54	ational classification and IPC		
Applicant HPC HIGH PERFORMA	NCE COATING OBERFLÄCHE	NBEHANDLUNGS - GMBH	
and is transmitted to the applicant ac	ecording to Article 36.	nternational Preliminary Examining Authority	
This report is also accompani amended and are the basis for 70.16 and Section 607 of the	5 sheets, including this colled by ANNEXES, i.e., sheets of the describing report and/or sheets containing rect Administrative Instructions under the PC tal of sheets.	ription, claims and/or drawings which have been tifications made before this Authority (see Rule	
Lack of unity of invo	of opinion with regard to novelty, inventi- ention	ve step and industrial applicability  ty, inventive step or industrial applicability;	
VII [	e international application s on the international application		
Date of submission of the demand		05 March 2001 (05.03.2001)	
Name and mailing address of the IPEA EP	Authorized offic		
Facsimile No	Telephone No	Telephone No	



ational application No

PCT/AT00/00177

I.	Basis	of the re	port	
1.	With	regard to	the elements of the international application:*	
		the inte	rnational application as originally filed	
	$\overline{\mathbb{X}}$	the desc	cription:	
		pages	1-5	, as originally filed
		pages		. filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
	$\boxtimes$	the clair	ms <sup>-</sup>	
		pages	1-3	, as originally filed
		pages	, as amended (together wi	th any statement under Article 19
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
ŀ		the dray	aines:	
		pages		, as originally filed
		pages		, filed with the demand
		pages	, filed with the letter of	
		tha carra	nce listing part of the description:	
		pages	nce using part of the description.	as originally filed
		pages		
		pages	, filed with the letter of	
2.	the i	nternation se element the lang the lang	o the language, all the elements marked above were available or furnished to this Anal application was filed, unless otherwise indicated under this item, its were available or furnished to this Authority in the following language guage of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).	Authority in the language in which which is: 23.1(b)).
3.		contain filed to furnish	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the internation samination was carried out on the basis of the sequence listing: sed in the international application in written form.  gether with the international application in computer readable form.  ed subsequently to this Authority in written form.	al application, the international
	Щ		ed subsequently to this Authority in computer readable form.	
		interna	atement that the subsequently furnished written sequence listing does not go tional application as filed has been furnished.	
			atement that the information recorded in computer readable form is identical to irnished	the written sequence listing has
4.		The am	nendments have resulted in the cancellation of	
			the description, pages	
			the claims, Nos.	
			the drawings, sheets fig	
5			port has been established as if (some of) the amendments had not been made, since the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	they have been considered to go
*	in th	acement s us report	sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation as originally filed" and are not annexed to this report since they do not c	n under Article 14 are referred to contain amendments (Rule 70-16
* *			ent sheet containing such amendments must be referred to under item. I and annexed	to this report

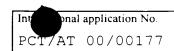
V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

Statement			
Novelty (N)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The relevance of the following international search report citations is considered below:

- D1: EP-A-0 386 245 (SHEBALIN ALEXANDR I), 12 September 1990 (1990-09-12)
- D2: DATABASE WPI, Section Ch, Week 199544, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1995-343099, XP002901310 & RU-C-2 031 982 (NBK COMMERCIAL FIRM CO LTD), 27 March 1995 (1995-03-27)
- 1. The prior art cited in lines 7-12 on page 1 is represented by document D1, which describes the coating of workpieces from a chromium-based electrolyte containing ultradispersed diamond-like carbon clusters (UDA) (see Claim 1; examples; page 10; page 5, line 30 page 6, line 28; lines 1-21). There is no mention or suggestion of any prior treatment of the diamond cluster particles. D1 is therefore not considered relevant.
- 2. Document D2 describes the production of composite coatings using a self-adjustable BaSO<sub>4</sub> electrolyte containing a suspension of colloidal diamond cluster particles and also CrO<sub>3</sub> and sulphuric acid (see the



abstract). There is no mention or suggestion of any prior treatment of the diamond cluster particles. D2 is therefore likewise not considered relevant.

- 3. Proceeding from D1, the present application addresses the problem of how to obtain a higher-quality product using smaller quantities of UDA. The solution to the problem is defined in Claim 1. Since this solution is neither known from nor derivable from the available prior art, the invention is acknowledged to be both novel and inventive (on the basis of the results of the comparative tests; see pages 4-5 of the description).
- 4. From the above comments it is clear that Claims 1-3 meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3). The industrial applicability of the claimed process is clearly evident.

### VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The application contains the following typing errors:

- 1. In order to be properly comprehensible, Claim 1 should read "...characterised in that, prior to the coating stage, the main treatment stage of the aqueous suspension of ultradispersed diamond-like carbon clusters is carried out". The current wording using the term "with" is misleading and makes the claim difficult to understand, and also it is not consistent with the corresponding parts of the description (page 1, line 33 page 2, line 2, and page 2, lines 19-24).
- 2. Claim 3 should read "...and alloys thereof with cobalt, silver..." [correction of a grammatical error in the German].
- 3. The passage in lines 21-23 on page 2 of the description should read "washing out of the acids in distilled water [not "in the distilled water"] ... and reversing the charge on the surfaces of the electrolyte particles" [correction of grammatical errors in the German].